

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003462

International filing date: 02 March 2005 (02.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-104700
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.03.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 0 4 7 0 0
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

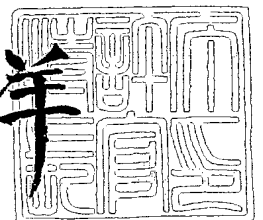
J P 2 0 0 4 - 1 0 4 7 0 0

出 願 人 東レ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 4 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 45B03640-A
【提出日】 平成16年 3月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 59/02
C08J 5/24
B32B 3/12
B32B 5/08

【発明者】
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内
【氏名】 三好 直美

【発明者】
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内
【氏名】 吉岡 健一

【発明者】
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内
【氏名】 黒木 基弘

【特許出願人】
【識別番号】 000003159
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
【氏名又は名称】 東レ株式会社
【代表者】 榊原 定征
【電話番号】 077-533-8175

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005186
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

次の構成要素 [A]、[B]、[C] からなる外板用プリプレグであって、構成要素 [C] が構成要素 [A] の外表面側に配置されてなる外板用プリプレグ。

[A] : 連続繊維からなる強化繊維

[B] : マトリックス樹脂

[C] : 連続形態を有しかつ浸透性を有する熱可塑性樹脂

【請求項 2】

構成要素 [A] が織物形態である請求項 1 に記載の外板用プリプレグ。

【請求項 3】

構成要素 [C] が見かけ厚みが可変である熱可塑性樹脂である請求項 1 または 2 に記載の外板用プリプレグ。

【請求項 4】

構成要素 [A] に接する構成要素 [B] と、構成要素 [C] に接する構成要素 [B] とが同一の構成要素 [B] である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の外板用プリプレグ。

【請求項 5】

ハニカム自己接着用である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の外板用プリプレグ。

【請求項 6】

構成要素 [C] が長繊維不織布である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の外板用プリプレグ。

【請求項 7】

構成要素 [C] の単位面積あたりの平均重量がプリプレグ片面において $2 \text{ g/m}^2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ の範囲にある請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の外板用プリプレグ

【請求項 8】

プリプレグ片面において構成要素 [C] の 1 cm^2 あたりの最低重量が単位面積あたりの平均重量の 20% 以上である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の外板用プリプレグ。

【請求項 9】

構成要素 [A]、[B] および [C] の重量比が次式であらわされる範囲内である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のプリプレグ。

$$1 < [A] / ([B] + [C]) < 1.5$$

【請求項 10】

構成要素 [C] の熱可塑性樹脂がポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、およびポリアラミドからなる群から選ばれる 1 以上の樹脂である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項 11】

構成要素 [A] が炭素繊維である請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項 12】

構成要素 [B] が熱硬化性樹脂組成物である請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項 13】

次の構成要素 [A]、[C]、[D] からなる積層複合材料であって、構成要素 [C] が構成要素 [A] の外表面側に配置されてなる外板用積層複合材。

[A] : 連続繊維からなる強化繊維

[C] : 連続形態を有しかつ浸透性を有する熱可塑性樹脂

[D] : マトリックス樹脂硬化物

【請求項 14】

積層複合材の表面において、深さ $50 \mu\text{m}$ 以上の表面ピットの数 10 cm^2 あたり 2 個以下である請求項 13 に記載の外板用積層複合材。

【請求項 15】

請求項 1 3 または 1 4 記載の外板用積層複合材と構成要素 [E] とからなるハニカム積層複合材料。

[E] : ハニカム

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プリプレグおよび積層複合材

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、軽量かつ高強度、高剛性の積層複合材に関し、成形性に優れるプリプレグ、および、表面の穴や凹みが少なく表面平滑性に優れた内部欠陥の少ない積層複合材に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

強化繊維とマトリックス樹脂硬化物とからなる繊維強化複合材料は、その優れた力学物性などから、航空機、自動車、産業用途に幅広く使われている。近年、その使用実績を積むに従い、繊維強化複合材料の適用範囲はますます広がっている。

【0 0 0 3】

特に、繊維強化複合材料の優れた耐腐食性に着目し、航空機、自動車、電車、小型機、ボート、船舶等の移動する輸送機器全般や各種産業機械の外板として使用が試みられている。このような用途では、強度および剛性の向上（安全性）、消費エネルギー抑制（環境対策）のための軽量化、外観品位の3つの両立が特に厳しく要求される。特に、表面品位は単に外観上の問題だけでなく、空気や水に対する流体抵抗に大きな影響を及ぼすことが分かってきており、より平滑であることが求められている。

【0 0 0 4】

しかしながら、繊維強化複合材料は、その表面に強化繊維による凹凸が生じるため、前記用途に適用可能な外観品位を満足することは困難であった。特に、強度、剛性向上のために強化繊維として織物形態の強化繊維を用いた場合にはこの傾向が顕著であった。

【0 0 0 5】

この課題に対して、マトリックス樹脂の改質に加え、カバーファクターや強化繊維織物の目付量など繊維強化織物の改良により、スキンパネルなど繊維強化複合材料の表面品位などを改善する技術が開示されている（例えば特許文献1，2参照）。しかし、これらに開示された技術では、より高い精度や平滑さが要求される外板用途に適用するには、表面平滑性が十分なものではなかった。

【0 0 0 6】

また、表層を形成するプリプレグとしてマトリックス樹脂含有量が90～98重量%と樹脂含有量が極めて高いプリプレグを用いることにより、スキンパネルの表面平滑性を改善する技術が開示されている（例えば特許文献3参照）。しかし、このように樹脂含有量の高いプリプレグは取り扱い性が悪く、層間への空気やシワの混入などの作業性の問題があった。

【0 0 0 7】

また、別の積層材の表面平滑性を改善する方法としては、プリプレグを積層し、該プリプレグの最外層に、フィルム状に加工した接着剤（以下、接着フィルムという）を貼付し、加熱、加圧成形する方法がよく用いられている。しかし、このような接着フィルムは、接着剤として作られているためマトリックス樹脂と組成が異なるうえ、目付が大きく厚手で、積層材の重量増加や力学物性の低下につながるおそれがあった。また、接着界面への空気やシワの混入などの作業性の問題もあった。

【0 0 0 8】

さらに、別の方法としては、あらかじめツール表面に成形温度で変質変形を起こさない表面被膜材（以下、ゲルコートという）を塗布した後、プリプレグを積層し、加熱加圧硬化を行う方法が知られている（例えば特許文献4参照）。この方法は、表面の削り取りや塗装を省略できるため、工業的には有力なものであり、得られる積層材の表面性も優れるが、優れた表面平滑性を得るためにはゲルコートの厚みは200ミクロン以上にもなる場合があり、重量増加となるばかりか、外板が外力を受けて変形した場合、ゲルコート層が割れたり、剥がれ落ちるといった欠点があった。また、ゲルコートとして使用される樹脂は

プリプレグのマトリックス樹脂と組成が異なり、加熱硬化させた場合には、それらの線膨張係数の差から、成形体全体が反るなどの変形が生じるため、精度が要求される外板には適さない。

【0009】

ところで、従来より、フィルム状（インターリーフ）、繊維状、粒子状等の熱可塑性樹脂を配したプリプレグが知られている（例えば特許文献5～7参照）。これらは、プリプレグの表面に各種の熱可塑性樹脂を配置することによって、成形後の層間に高靱性の層を形成させるものである。

【0010】

しかしながら、こうした様々な形態の熱可塑性樹脂層を層間以外の箇所、たとえば前述の積層複合材のスキン層に適用することは従来知られていなかった。

【特許文献1】特開2000-238154号公報

【特許文献2】特開2003-147103号公報

【特許文献3】特許第2767329号公報

【特許文献4】特開平8-112864号公報

【特許文献5】特開平1-320146号公報

【特許文献6】特許第3387100号公報

【特許文献7】特開昭63-162732号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0011】**

本発明の目的は、外板に要求される諸特性を満足しながら表面平滑性に優れた内部欠陥の少ない積層構造体およびそれに用いられるプリプレグを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】**【0012】**

本発明のプリプレグは上記目的を達成するために次のような構成を有する。すなわち、次の構成要素[A]、[B]、[C]からなる外板用プリプレグであって、構成要素[C]が構成要素[A]の外表面側に配されてなるプリプレグである。

【0013】

[A]：連続繊維からなる強化繊維

[B]：マトリックス樹脂

[C]：連続形態を有しかつ浸透性を有する熱可塑性樹脂

また、本発明の積層複合材は上記目的を達成するために次のような構成を有する。すなわち、次の構成要素[A]、[C]、[D]からなる積層複合材料であって、構成要素[C]が構成要素[A]の外表面側に配されてなる外板用積層複合材である。

【0014】

[A]：連続繊維からなる強化繊維

[C]：連続形態を有しかつ浸透性を有する熱可塑性樹脂

[D]：マトリックス樹脂硬化物

さらに、本発明の積層複合材は上記目的を達成するために次のような構成を有する。すなわち、前記外板用積層複合材と構成要素[E]とからなるハニカム積層複合材料である。

【0015】

[E]：ハニカム

【発明の効果】**【0016】**

本発明によれば、以下に説明するとおり、外板に要求される諸特性を満足しながら表面平滑性に優れた積層複合材を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0017】**

以下、本発明の最良の実施形態の例を説明する。

【0018】

本発明に構成要素 [A] として用いられる要素は連続繊維からなる強化繊維であり、複合材料の使用目的に応じた様々なものが使用できる。ここで、連続繊維とは 5 cm 以上の長繊維のことをいう。

【0019】

本発明に用いる強化繊維の具体例としては、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、タングステンカーバイド繊維、ガラス繊維などがあげられる。強化繊維は複数種を組合わせて使用することもできる。これらのうち比強度、比弾性率が良好で軽量化に大きな寄与が認められる炭素繊維や黒鉛繊維が本発明には良好である。炭素繊維や黒鉛繊維は用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維や黒鉛繊維を用いることが可能であるが、繊維本来の引張強度や複合材料としたときの耐衝撃性が高いという面から、いわゆる高強度炭素繊維が好ましい。すなわち、ストランド引張試験におけるストランド引張強度 4.4 GPa 以上が好ましく、4.6 GPa 以上がより好ましい。かかるストランド引張強度は高ければ高いほど好ましいが、4.9 GPa 程度もあれば十分な場合が多い。10 GPa を超えると得られる複合材料の加工性が悪くなる場合がある。また、引張り破断伸度は 1.7 % 以上が好ましく、1.8 % 以上がより好ましい。かかる引張破断伸度も高ければ高いほど好ましいが 2.0 % 程度もあれば本発明の目的として十分な場合が多い。尚、ここでいうストランド引張試験とは束状の炭素繊維に下記組成の樹脂を含浸させ、130℃で35分間硬化させた後、JIS R7601 (1986) に基づいて行う試験をいう。

【0020】

*樹脂組成

・ 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシル-カルボキシレート (ERL-4221、ユニオンカーバイド社製)

100重量部

・ 3フッ化ホウ素モノエチルアミン (ステラケミファ株式会社製) 3重量部

・ アセトン (和光純薬工業株式会社製) 4重量部

また、強化繊維は引張弾性率 E が 200 GPa 以上であることが好ましい。引張弾性率 E が高い強化繊維を用いることは、複合材料としたときに高剛性を得ることに繋がる。かかる引張弾性率 E はより好ましくは 210 GPa 以上であり、さらに好ましくは 220 GPa 以上である。かかる引張弾性率は高ければ高いほど好ましいが 230 GPa 程度もあれば本発明の目的として十分な場合が多い。700 GPa を超えると得られる複合材料の耐衝撃性が低下する場合がある。

【0021】

また、本発明に構成要素 [A] として用いられる連続繊維からなる強化繊維としては、その形状や配列を限定されず、たとえば、単一方向、ランダム方向、シート状、マット状、織物状、組み紐状であっても使用可能であるが、なかでも二次元織物を用いた場合に本発明の効果が大きい。なぜならば縦糸、横糸の交点に発生しやすい表面欠陥を、本発明の構成をとることにより有効に抑制することができるからである。この場合、織物組織としては特に限定されないが平織、綾織、絡み織、縐子織といった織物が好ましい。特に平織構造が薄い成形体を造りやすいという点で、適している。織物の織糸は繊維束からなるが、一つの繊維束中のフィラメント数が 2500~50000 本の範囲が好ましい。2500 本を下回ると繊維配列が蛇行しやすく強度低下の原因となりやすい。また、50000 本を上回るとプリプレグ作製時あるいは成形時に樹脂含浸が起こりにくい。より好ましくは 2800~25000 本の範囲である。特にフィラメント数 5000~25000 本の範囲のものが表面平滑性向上の観点から好ましい。

【0022】

強化繊維はまた、炭素繊維や黒鉛繊維と他の強化繊維を混合して用いてもかまわない。多数本の炭素繊維からなる実質的に撚りのない扁平な炭素繊維マルチフィラメント糸を織

糸とした織物を用いることは、織物プリプレグを長時間放置しておいても織物繊維の動きが小さく表面樹脂の沈み込みが起りにくいいため、プリプレグのタック性の経時変化を抑制するため好ましい。また、成形中のプリプレグにおいても織物繊維の動きが小さく表面樹脂の沈み込みが起りにくいいため、硬化後の成形板の表面平滑性向上をもたらすため好ましい。ここで「実質的に撚りが無い」とは、糸長1mあたりに1ターン以上の撚りが無い状態をいう。特に、実質的にマルチフィラメント糸に撚りがなく、集束性がフックドロップ値で100～1000mm、好ましくは100～500mmの範囲にあるマルチフィラメント糸からなる織物を用いることが、織物繊維の動きを小さくし織糸の扁平状態を維持しやすく、プリプレグのタック経時変化抑制および成形板の表面平滑性向上の観点から好ましい。ここでフックドロップ値とは温度23℃、湿度60%RHの雰囲気中で炭素繊維束を垂直に吊り下げ、これに直径1mm、長さ100mm程度のステンレスワイヤーの上部および下部の20～30mmを曲げ、12gの重りを下部に掛け、上部を繊維束に引っ掛け、30分経過後の重りの落下距離で表す値である。撚りや捩れがあるとこの値が小さくなる。炭素繊維糸を用いた補強織物とする場合、一般に炭素繊維はその製造工程において切れたフィラメントのローラーへの巻き付きによる工程トラブルを防ぐため、プリカーサーの繊維束のフィラメント同士を交絡させて、炭素繊維糸に集束性を付与している。また、サイジング剤の付着量やフィラメント同士の接着により炭素繊維糸に集束性を付与している。フィラメント同士の交絡度合い、サイジング剤の付着量およびフィラメント同士の接着の度合いによって集束性を制御する。フックドロップ値が100mm未満で集束性が強すぎると、前述の織物プリプレグのカバーファクターを大きくすることが難しい場合がある。この場合、プリプレグのタック性の経時変化が大きくなったり、また、プリプレグの樹脂含浸性が劣る場合がある。その結果、スキンパネルの表面ピットや内部のボイドが発生しやすくなる。フックドロップ値が1000mmを超えると炭素繊維糸の集束性が悪くなり毛羽が発生しやすく製織性が悪くなり、また複合材料としての強度低下につながる。

【0023】

また、本発明に構成要素[A]として織物を用いる場合には、カバーファクターが95%以上である織物であることが好ましい。ここで、カバーファクターとは、織糸部分の存在面積がプリプレグ全体面積中に占める割合のことである。つまり、織物上に面積が S_1 の領域を設定したとき、その面積 S_1 と、領域内に存在する織目（織糸間に形成される隙間）の面積の総和 S_2 とから $Cf = [(S_1 - S_2) / S_1] \times 100$ によって求められる Cf を、任意の10カ所について求め、その単純平均をカバーファクター K_c とするものである。カバーファクター K_c が大きいほど、織糸の開織、拡張、扁平化が進んでいて、織目が小さい。カバーファクターが95%以上の織物プリプレグを外板として用いることにより、成形板内部の欠陥であるポロシティが少ないがゆえ剛性、強度に優れた外板用積層材となる。また、カバーファクターが95%以上の織物を強化繊維として用いることにより、樹脂をプリプレグ表面に保ちやすくプリプレグのタック経時変化が少なくなるだけでなく織物が均一に拡張しているため、かかるプリプレグを硬化せしめて得られる積層材の表面平滑性がより良好となるのである。

【0024】

また、本発明に構成要素[A]として連続繊維からなる強化繊維織物を用いる場合には、強化繊維織物の目付が150～550g/m²であることが好ましい。これにより優れた機械強度を有する成形板を得ることができる。強化繊維織物の単位面積あたりの重量（以下、目付ともいう）が150g/m²未満であると機械強度が不十分であることがあり、550g/m²を超えるとレイアップの際の作業性が損なわれることがある。強化繊維織物の目付は170～500g/m²であることがより好ましい。

【0025】

また、かかる強化繊維織物の重量分率（ $100 \times [A] / ([A] + [B])$ ）は40～85重量%が好ましく、45～83重量%がより好ましく、50～80重量%がさらに好ましい。強化繊維織物の重量分率が40重量%未満であると、得られる繊維強化複合材

料の剛性が不十分となることがあり、85重量%を超えると得られる成形板にボイドが発生しやすくなることがある。

【0026】

特に、本発明のプリプレグをハニカム自己接着用プリプレグとして用いる場合、効果が大きい。なぜなら、プリプレグと接する片面がハニカムコアとなるため、ハニカムコアの六角形状空洞の上下面に積層したプリプレグには成形中に圧力が均一に掛かりにくく、その結果として作製された複合材料スキン材の層間あるいは層内にポロシティ（空隙）が発生しやすくなったり、スキンパネル表面に穴や凹みが発生し表面平滑性が悪くなるなど、接着フィルムがない場合に、フレット形成性と表面平滑性は両立しがたいからである。

【0027】

本発明に構成要素[B]として用いられるマトリックス樹脂は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂組成物などを用いることができる。なかでも、熱または光や電子線などの外部からのエネルギーにより硬化して、少なくとも部分的に三次元硬化物を形成する樹脂が主成分として用いられ、特に熱により硬化するいわゆる熱硬化性樹脂が好ましく用いられる。

【0028】

かかる熱硬化性樹脂組成物は、硬化物が所望の特性を備えていれば特に限定されるものではないが、成形中の最低粘度が $0.1 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の熱硬化性樹脂であることが好ましい。 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満であると、プリプレグの硬化途中に樹脂が流動し、所望の繊維含有率の成形体を得られないことがある。また、 $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ より大きいと樹脂の流動性が少なく、得られた成形体の表面にピット、内部にポロシティが発生することがある。かかる熱硬化性樹脂組成物の最低粘度としては $0.5 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ がより好ましく、 $0.5 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ がさらに好ましい。

【0029】

熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、シアネートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂などが好ましく使用され、これらを単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。中でも、成形が容易で物性に優れたエポキシ樹脂が好ましく用いられる。

【0030】

本発明に構成要素[B]として用いられるマトリックス樹脂として、エポキシ樹脂を用いる場合、少なくともエポキシ基含有化合物と硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物であることが肝要である。かかるエポキシ基含有化合物としては、分子内に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物が好ましく用いられる。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、テトラグリシジルキシレンジアミンの、グリシジルアニリン、グリシジロートルイジンなどのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂、オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂等、あるいはこれらの組み合わせが好ましく用いられる。

【0031】

かかるエポキシ樹脂組成物に使用される硬化剤としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンのような芳香族アミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン等の脂肪族アミン、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、アジピン酸ヒドラジド等のカルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリフェノール化合物、ポリメルカプタン、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体等あるいはこれらの組み合わせが好ましく用いられる。これらの中でも良好な耐熱性および硬化性を与えることから、ジアミノジフェニルスルホンの各構造異性体および／またはジシアンジアミドを含むことが好ましい。かかる硬化剤は得られるプリプレグのライフと硬化性を両立させるという観点から、エポキシ樹脂組成物における全エポキシ基含有化合物100重量部に対して、1~7

0重量部配合することが好ましく、15～60重量部であることがさらに好ましい。また、ジアミノジフェニルスルホンの各構造異性体および／またはジシアンジアミドを含む場合は、ジアミノジフェニルスルホンの各構造異性体の配合量は、エポキシ樹脂組成物における全エポキシ基含有化合物100重量部に対して、15～70重量部配合するのが、また、ジシアンジアミドはエポキシ樹脂組成物におけるエポキシ基含有化合物100重量部に対して、2～15重量部配合するのが得られるプリプレグのライフと硬化性を両立させ、良好な耐熱性を与えるので好ましい。

【0032】

また、構成要素[B]として用いられるマトリックス樹脂としてエポキシ樹脂組成物を用いる場合は、ゴム成分、熱可塑性樹脂、揺変性付与剤、ウレア化合物、イミダゾール類より選ばれる少なくとも一種を含むエポキシ樹脂樹脂組成物であることが好ましい。これにより、エポキシ樹脂組成物の流動性を制御することができ、好ましい最低粘度を実現することができる。

【0033】

かかるゴム成分としては固形ゴム、液状ゴムやゴム粒子などを用いることができる。一般に固形ゴムは液状ゴムに比べて同一量をエポキシ樹脂に溶解した場合の粘度上昇が大きく、成形過程の樹脂組成物を適度な粘度レベルに保ちながら、比較的成形物の耐熱性を維持できるため好ましい。特に、樹脂組成物の粘弾性関数の温度依存性を減少し、プリプレグを扱う作業環境温度の変動があっても取扱い性が悪化しにくく、またプリプレグ放置によるタック性の経時変化を小さくし、硬化物である成形板の表面平滑性を向上することができる。固形ゴムとしてはブタジエンとアクリロニトリルのランダムコポリマーであるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体がエポキシ樹脂との相溶性の面から好ましい。アクリロニトリルの共重合比を変化させることでエポキシ樹脂との相溶性を制御できる。さらにエポキシ樹脂との接着性をあげるために官能基を有する固形ゴムがより好ましい。官能基としては、カルボキシル基、アミノ基などがある。特にカルボキシル基を含有する固形アクリロニトリル-ブタジエンゴムが好ましい。また、水素化ニトリルゴムも耐候性に優れるため好ましい。これら固形ゴムの市販品としてNIPOL（登録商標）1072、NIPOL1072J、NIPOL1472、NIPOL1472HV、NIPOL1042、NIPOL1043、NIPOL DN631、NIPOL1001、ZETPOL（登録商標）2020、ZETPOL2220、ZETPOL3110（以上、日本ゼオン（株）製）等が挙げられる。

【0034】

また、ゴム粒子としては、架橋ゴム粒子、及び架橋ゴム粒子の表面に異種ポリマーをグラフト重合したコアシェルゴム粒子が好ましく用いられる。市販の架橋ゴム粒子としては、カルボキシル変性のブタジエン-アクリロニトリル共重合体の架橋物からなるXER-91（型番、日本合成ゴム工業（株）製）、アクリルゴム微粒子からなるCX-MNシリーズ（型番、日本触媒（株）製）、YR-500シリーズ（型番、東都化成（株）製）などを使用することができる。また、市販のコアシェルゴム粒子としては、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体からなるパラロイド（登録商標）EXL-2655（呉羽化学工業（株）製）、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体からなるスタフィロイド（登録商標）AC-3355、TR-2122（型番、武田薬品工業（株）製）、アクリル酸ブチル・メタクリル酸メチル共重合体からなるPARALOID（登録商標）EXL-2611、EXL-3387（型番、Rohm & Haas社製）などを使用することができる。

【0035】

これらゴム成分は靱性向上の反面、樹脂の弾性率や耐熱性を低下させやすいため、配合する場合は添加量をエポキシ樹脂組成物全体中、0.1～10重量%とすることが好ましく、2～6重量%であることがさらに好ましい。

【0036】

また、かかる熱可塑性樹脂としては、主鎖に、炭素-炭素結合、アミド結合、イミド結

合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、尿素結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾール結合、カルボニル結合から選ばれる結合を有する熱可塑性樹脂が好ましく使用される。ポリアクリレート、ポリアミド、ポリアラミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなエンジニアリングプラスチックに属する熱可塑性樹脂の一群がより好ましく使用される。特に好ましくは、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどが、耐熱性にも優れることから好ましく使用される。また、これらの熱可塑性樹脂が熱硬化性樹脂との反応性を有することは靱性向上および硬化樹脂の耐環境性維持の観点から好ましい。特に好ましい官能基としては、カルボキシル基、アミノ基、水酸基などが挙げられる。

【0037】

かかる熱可塑性樹脂の配合量は、エポキシ樹脂組成物における全エポキシ基含有化合物 100 重量部に対して、好ましくは 1～30 重量部配合するのが、エポキシ樹脂組成物に適度な流動性を与え、得られる炭素繊維強化プラスチックの機械強度を高める作用を有するのでよい。

【0038】

また、かかる揺変性付与剤としてはタルク、ケイ酸アルミニウム、微粒子状シリカ、炭酸カルシウム、マイカ、モンモリロナイト、スメクタイト、カーボンブラック、炭化ケイ素、アルミナ水和物等の無機粒子が挙げられる。なかでも微粒子状シリカは樹脂組成物に加えた際に揺変性発現効果が大きいことが知られているが、そのみでなく樹脂組成物の粘弾性関数の温度依存性を減少し、プリプレグを扱う作業環境温度の変動があっても取扱い性が悪化しにくく、またプリプレグ放置によるタック性の経時変化を小さくし、硬化物である成形板の表面平滑性を向上せしめ、ハニカムコアへの自己接着性に優れる効果を与えるため好ましい。二酸化ケイ素を基本骨格とする微粒子状シリカとして、例えば一次粒径の平均値は 5～40 nm の範囲にあるものがアエロジル（日本アエロジル（株）製）の商標にて市販されている。一次粒子径が 40 nm 以下と細かいことが十分な増粘効果を与えるため好ましい。粒子径は電子顕微鏡にて評価する。比表面積としては 50～400 m²/g の範囲のものが好ましい。シリカの表面がシラノール基で覆われているものが一般的に用いられるが、シラノール基の水素をメチル基、オクチル基、ジメチルシロキサン等で置換した疎水性微粒子状シリカを用いることは樹脂の増粘効果、チキソトロピー性安定化の面および成形品の耐水性、圧縮強度に代表される力学物性を向上する面からより好ましい。

【0039】

かかる揺変性付与剤を配合する場合、エポキシ樹脂組成物全体に対して 0.1～8 重量% の範囲で添加することが好ましい。0.1 重量% 未満では成形板表面にピットや樹脂かすれが発生しやすく、一方、8 重量% を超えると樹脂粘度が高すぎ、強化繊維への含浸が困難になりやすい。より好ましい添加量は 0.2～5 重量% の範囲であり、さらに好ましくは 0.3～3 重量% の範囲である。

【0040】

熱可塑性樹脂、ゴム成分と揺変性付与剤は単独で使用してもよいが、熱可塑性樹脂と揺変性付与剤、またはゴム成分と揺変性付与剤を併用した場合が成形板表面のピット低減とプリプレグのタック性向上、経時変化抑制や成形物の耐熱性維持のためより好ましい。その場合のもっとも好ましい添加量は熱可塑性樹脂と揺変性付与剤を併用する場合、エポキシ樹脂組成物全体に対して熱可塑性樹脂 5～25 重量% および揺変性付与剤 0.3～3 重量% であり、ゴム成分と揺変性付与剤を併用する場合、ゴム成分 2～4 重量% および揺変性付与剤 0.3～3 重量% の範囲である。

【0041】

また、かかるウレア化合物としては、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素 (DCMU)、3-(3-クロロ-4-

メチルフェニル) - 1, 1-ジメチル尿素、2, 4-ビス(3, 3-ジメチルウレイド)トルエン等の第二アミンとイソシアネートの反応により得られる化合物が好ましく用いられる。かかるウレア化合物の配合量は、エポキシ樹脂組成物における全エポキシ樹脂 100 重量%に対して、好ましくは 0~10 重量%配合するのが、エポキシ樹脂組成物に適度な流動性を与えると同時に、優れた硬化性を付与するので好ましい。また、かかるイミダゾール類としては 2-エチル-4-メチルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどを好適に用いることができる。かかるウレア化合物の配合量は、エポキシ樹脂組成物における全エポキシ樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 0~7 重量部配合するのが、エポキシ樹脂組成物に適度な流動性を与えると同時に、ポットライフが優れるので好ましい。

【0042】

適度な流動性を有し、優れた硬化性およびポットライフを与えることから、本発明の構成要素[B]として用いられるマトリックス樹脂としてのエポキシ樹脂組成物には、ゴム成分、熱可塑性樹脂、揺変性付与剤、ウレア化合物、イミダゾール類より選ばれる少なくとも二種を含むことがさらに好ましい。この組み合わせとしては、熱可塑性樹脂およびウレア化合物を含有することが好ましい。このとき、エポキシ樹脂組成物 100 重量部に対し、熱可塑性樹脂とウレア化合物の合計が 1~30 重量部になることが、特に優れた流動性および硬化性を与えるため、特に好ましい。

【0043】

さらに、かかるエポキシ樹脂組成物には上記以外的高分子化合物、有機粒子等の任意の成分をそれぞれの目的に応じて配合することができる。高分子化合物としては熱可塑性エラストマーを添加することができる。特にポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーが好ましく配合される。ポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーを配合したエポキシ樹脂組成物は、優れたタック性を示しながら、低粘度であり、ドレープ性、強化繊維への含浸性にも優れる。また、このような熱可塑性エラストマーを配合しない場合に比較して、樹脂の粘弾性関数の温度依存性、特に室温付近での変化が小さいため、プリプレグの取扱性の温度依存性が小さくなるため好ましい。従って、これを用いたプリプレグは、タック性、ドレープ性、得られる成形体の表面品位などにおいて優れた特性を発現し得る。このような効果を得るためには、ポリエステル系またはポリアミド系エラストマーを熱硬化性樹脂 100 重量部に対して 1~20 重量部配合することが好ましい。ポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーの融点は熱硬化性樹脂組成物の硬化後の耐熱性に影響を与えるため、100℃以上であることが好ましく、さらには 140℃以上であることが好ましい。

【0044】

熱可塑性樹脂粒子としては、ポリアミドあるいはポリイミドの粒子が好ましく用いられる。これら熱可塑性樹脂粒子の配合により得られる成形体に高度の耐衝撃性を付与させることができる。市販のポリアミド粒子としては、SP-500(型番、東レ(株)製)、オルガソール(登録商標、ATOCHEM社製)などを好ましく使用することができる。熱可塑性樹脂粒子としては、その大きさは平均一次粒子径が 1~50 μm の範囲であることが好ましい。平均一次粒子径が 1 μm 未満では耐衝撃性向上効果が小さくなり、50 μm を超えると強化繊維の配列を乱し、強度低下を起こしたり含浸不良となる可能性がある。より好ましくは平均一次粒子径が 1~30 μm の範囲である。なお、これら粒子を配合する場合には、接着強度向上と、強化繊維の配列を乱れによる強度低下を起こさないために、エポキシ樹脂組成物全体に対し、1~18 重量%、好ましくは 2~10 重量%配合することが好ましい。

【0045】

本発明において、構成要素[A]に接する構成要素[B]と構成要素[C]に接する構成要素[B]とは同一の構成要素[B]であることが好ましい。構成要素[A]に接する構成要素[B]と構成要素[C]に接する構成要素[B]の樹脂組成が異なると、得られる積層複合材の力学物性の低下につながる可能性がある。また、加熱硬化させた場合には、それらの線

膨張係数の差から、成形体全体が反るなどの変形が生じて、精度が要求される外板には適さないことがある。

【0046】

構成要素[C]は連続形態を有しかつ浸透性を有する熱可塑性樹脂であり、強化繊維である構成要素[A]の外表面側に配置される。

【0047】

連続形態とは、網状、ランダム状など積層面内方向に連続した形態を意味する。構成要素[C]が連続形態を有すると、構成要素[B]が成形時に流動しても構成要素[C]の面密度すなわち単位面積あたりの重量(以下、目付という)が保持される。

【0048】

本発明のプリプレグにおいて構成要素[A]の外表面側に連続形態を有する構成要素[C]が配置されることにより、構成要素[C]の弾力性を利用して積層されたプリプレグ層に対して、成形時に均一な圧力を掛けることができる。また、構成要素[C]は、プリプレグ表面に一定量の樹脂を保持する機能を有する。本発明のプリプレグにおいて構成要素[A]の外表面側に構成要素[C]が配置されることにより、プリプレグの表面に樹脂層が形成され、プリプレグのタック経時変化が小さくなるだけでなく、成形板の表面平滑性が良い積層構造体を得ることができるという顕著な効果を有するものである。

【0049】

構成要素[C]が粒子状であり離隔して存在するなど、連続形態を有しない場合、樹脂の流動に際して構成要素[C]が散逸してしまい、プリプレグ表面に樹脂を保持する効果が十分得られないため、構成要素[B]が成形体表面全体を被覆することができず、構成要素[A]の形状に由来するピットや樹脂かすれが発生する。構成要素[C]の連続性は、上に示した効果を効果的に発現する観点から、少なくとも使用される構成要素[A]の継ぎ目等の組織より大きな範囲で連続していることが必要である。ここでいう継ぎ目等とは、構成要素[A]の最小繰返し単位をいい、例えば織物構造のユニットセルをいう。また、連続しているとは、構成要素[C]が例えば構成要素[A]の最小繰返し単位よりも大きい一本の繊維状であってもよく、或いは構成要素[A]の最小繰返し単位より小さい繊維であっても、それらが接することにより構成要素[A]よりも大きな範囲で連続していればよい。

【0050】

また、構成要素[C]は連続形態であるとともに、ランダム形態であることが好ましい。ランダム形態とは、一定周期で同一の構造が繰返される構成(例えばモノフィラメントあるいはマルチフィラメントの平行配列、あるいは、織物、編物、組紐などの規則的なファブリック構造)をとらないことを意味する。これにより、構成要素[C]の面内剪断変形が拘束され、構成要素[C]の目付の保持性が増す。しかもこのような形態は、単なる散布や吹付けで実現することが可能で、規則的なファブリックを作製する場合のように織機などの特別の装置を必要としない。このような形態は、長繊維不織布を利用することによって最も好適に実現できる。長繊維不織布は、織物、マットと比較して、原料樹脂を一旦フィラメントにすることなく、直接樹脂からファブリックを得ることができる点において生産性に優れる。

【0051】

構成要素[C]は、浸透性を有する。浸透性を有するとは、構成要素[B]が、例えばスポンジ状の構成要素[C]に含まれたり、繊維状の構成要素[C]の間を含浸しながら構成要素[C]を透過できることを意味する。浸透性を有することにより構成要素[B]が面内方向にも構成要素[C]透過することができ、プリプレグ表面の構成要素[A]の形状に由来する凹んだ部分にも、構成要素[B]を保持することができる。すなわち、プリプレグの表面に樹脂を保持することができ、成形板の表面平滑性が良い積層構造体を得ることができる。不織布のように、表裏を貫通する多数の連続した空隙を有する形態は浸透性を有する好適な例である。

【0052】

構成要素[C]は見かけ厚みが可変であることが好ましい。見かけ厚みとは、構成要素[C]に樹脂が含浸し、硬化した後の厚みのことであり、見かけ厚みが可変とは、マトリクス樹脂が構成要素[C]に含浸した量により、硬化後に得られる成形体の厚みが変わることの意味する。これにより、プリプレグ表面の構成要素[A]の形状に由来する凹んだ部分にも、樹脂を多く保持することにより見かけ厚みが厚い構成要素[C]が存在し、プリプレグの表面に樹脂層が形成され、成形板の表面平滑性が良い積層構造体を得ることができる。

【0053】

構成要素[C]は、本発明のプリプレグにおいて構成要素[A]の外表面側に配置される。こうすることにより、成形時に、プリプレグをツール面に接触させたときに、構成要素[C]が、確実に構成要素[A]とツール面に挟まれて配置され、硬化後の積層板の表面に樹脂層を形成することができるため、表面平滑性が良くなる。

【0054】

構成要素[C]はプリプレグの表裏2面の外表面のうち、片面のみに配されていても、両面にとともに配されていてもよい。片面に配すると、ツール面以外に無駄に配される構成要素[C]が減ることになるので効率的である。一方、両面に配すると、積層時にプリプレグの表裏の区別に特段の注意を払わなくても確実にツール面に構成要素[C]が配されるので、積層工数の削減や積層ミスが防げ、ひいては製造コストの削減が可能となる。

【0055】

本発明のプリプレグの構成要素[C]は、連続形態を有することを特徴とするが、好ましい物性を得るためには、構成要素[C]の目付がプリプレグ片面においてできるだけ均一であることが望ましい。また、構成要素[C]の目付が $2\text{ g/m}^2 \sim 20\text{ g/m}^2$ の範囲内にあることが好ましく、 $3\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ の範囲内にあることがより好ましい。構成要素[C]の目付が 2 g/m^2 より小さいと、ハニカムコアのスキン材として用いる場合には、自己接着強度が不足する場合があります、逆に 20 g/m^2 を超えると重量増の割には表面品位はさほど向上しない。

【0056】

また、構成要素[C]はプリプレグの表面においてできるだけ均一に配置されていることが好ましく、例えばプリプレグ片面において 1 cm^2 単位の最低目付が平均目付の20%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましい。 1 cm^2 単位の最低目付は、例えば次の手順に従って求めることができる。例えば、 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の測定用サンプルを任意に10個を切り出し、構成要素[B]を溶出させ構成要素[C]は溶出させない溶剤等を用いて構成要素[C]を抽出する。次に溶剤および強化繊維を除去する。構成要素[C]の重量を測定し、その目付を算出する。部分的な目付のばらつきの影響を排除するため、この評価は任意に選んだ5箇所以上について、好ましくは10箇所以上について同様の評価を行い、その最低の目付を最低目付とするのがよい。これを $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ の測定用サンプルを用いて同様の方法により測定した平均目付と比較し、最低目付が20%以上であることが好ましい。

【0057】

本発明のプリプレグの各構成要素の重量比は、下記(式1)を満たすことが好ましい。

$$1 < [A] / ([B] + [C]) < 1.5 \quad (\text{式1})$$

$[A] / ([B] + [C])$ の値がこの範囲より小さいと積層複合材となしたときの補強繊維の効果が減少し、その力学的特性が損なわれる傾向があり、逆にこの範囲より大きいと、プリプレグの表面樹脂量が不十分になり得られる成形体の表面平滑性が低下する傾向がある。より好ましくは、

$$1.1 < [A] / ([B] + [C]) < 1.4$$

である。

【0058】

構成要素[C]は熱可塑性樹脂である。主鎖に、炭素炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾール結合、カルボニル結合から選ばれる結合を有する熱可塑性

樹脂が代表的である。特に、ポリアミド、ポリカーボナート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアラミド、ポリベンズイミダゾールは靱性に優れるので自己接着性を高くすることができるので適している。この中でも、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアラミドは、高靱性かつ耐熱性良好であるため本発明に好適である。ポリアミドの靱性は特に優れており非晶質透明ナイロンに属するものを使用することにより耐熱性をも兼ね備えることができる。ポリアミドのうちナイロン12は、所望の形状や構成を得やすく、かつ靱性が非常に高く、吸水による特性の低下が少ない等の特長を有しており特に好ましい。

【0059】

構成要素[C]として、複数種の熱可塑性樹脂の長繊維を組合わせて使用すること、あるいは、複数種の熱可塑性樹脂を複合紡糸した長繊維を使用することもできる。これらの方法は、材料の組合わせを最適化することにより、複合材料の特性を向上させることが可能なため好ましい。

【0060】

構成要素[C]の素材の弾性率および降伏強度は、構成要素[B]の樹脂硬化物の弾性率および降伏強度より低いほうが、成形体表面の変形の発生を緩和するのに有効なために好ましい。しかし、一方で構成要素[C]の素材の弾性率がエラストマーのように低い場合、複合材料成形中の圧力、温度あるいは昇温速度等の条件変化によって変形しやすく、積層板層間の厚みがばらついたり成形条件変化に伴って変化しやすくなり、結果として複合材料の物性が不安定となる。したがって、構成要素[C]の素材のバルクでの曲げ弾性率が0.8 ~ 4 GPaの範囲にあることが好ましい。

【0061】

また、構成要素[C]を繊維状としたときの引張弾性率が0.4 ~ 50 GPaの範囲にあることも上記同様の理由から好ましい。また、構成要素[C]の歪エネルギー開放係数 G_{IC} が 1500 J/m^2 以上であることが好ましく、 G_{IC} が 2000 J/m^2 以上であることがより好ましい。 G_{IC} が 1500 J/m^2 未満であると複合材料としたときの耐衝撃性の向上が十分でない場合がある。 G_{IC} の評価は、構成要素[C]である熱可塑性樹脂を加熱融解し、板状にした成形板を用い、ASTM E399 (タイプA4)に定められたコンパクトテンション法、または、ダブルトーション法により行う。

【0062】

また、構成要素[C]の引張破断伸度は10%以上であることが好ましい。引張破断伸度が10%未満の場合、衝撃吸収の効果が弱く、複合材料としたときの耐衝撃性が十分でない場合がある。引張破断伸度の評価は構成要素[C]の素材である熱可塑性樹脂で板を成形し、ASTM D638に従って行う。

【0063】

構成要素[C]として繊維状の熱可塑性樹脂を用いる場合には、その形態としてはモノフィラメントあるいはそれらを束にしたものが好ましいが、必ずしもそれらに限定されるものではない。

【0064】

また、構成要素[C]は構成要素[B]に対し溶解性のないものが好ましい。構成要素[C]が構成要素[B]に溶解すると、樹脂の流動に際して構成要素[C]が散逸してしまい、プリプレグ表面に樹脂を保持する効果が十分得られないため、積層複合材の表面品位を向上する効果が小さくなる場合がある。さらに、構成要素[C]が構成要素[B]に溶解することにより樹脂特性が変化し、得られる積層複合材の耐熱性や力学物性の低下につながることもある。

【0065】

また、構成要素[C]の融点は、構成要素[B]の硬化温度より高いことが好ましい。

構成要素 [C] の融点が、構成要素 [B] の硬化温度より高いと、構成要素 [B] の硬化中に構成要素 [C] が融けることもなく、形態を保持できることにより、得られたスキンパネルにおいて表面平滑性を高めるために上に示した効果を効果的に発現するため好ましい。

【0066】

以上述べたような構成のプリプレグの製造方法としては、以下のような方法を用いることができる。

【0067】**[方法1]**

構成要素 [A] に構成要素 [B] を含浸させたものの表面に構成要素 [C] を平面状にランダムに配置することによりプリプレグを形成する。このままでは、構成要素 [C] がプリプレグ表面に露出したままになり、タック性が不十分になるので、散布後、ヒートローラーなどを用いて加熱加圧し、構成要素 [C] に構成要素 [B] を含浸させることが望ましい。この方法の変法として、構成要素 [A] に構成要素 [B] を含浸させたものの表面に構成要素 [C] を平面状にランダムに配置した後、離型紙などの上に塗布した構成要素 [B] を貼りあわせて加熱加圧して含浸させてもよい。

【0068】**[方法2]**

離型紙などの支持体に塗布することにより、フィルム状に成形した構成要素 [B] の表面に構成要素 [C] を平面状にランダムに配置し、構成要素 [A] と貼りあわせ、加熱加圧することによりプリプレグを形成する。

【0069】**[方法3]**

構成要素 [A] の上に構成要素 [C] を平面状にランダムに配置し、ついで構成要素 [B] を含浸させることによりプリプレグを形成する。

【0070】**[方法4]**

構成要素 [A] に構成要素 [B] を含浸させたものの上に構成要素 [C] の不織布を貼りあわせることによりプリプレグを形成する。この場合、このままでは、構成要素 [C] がプリプレグ表面に露出するので、タック性が不十分になるおそれがあるので、貼りあわせ後、ヒートローラーなどを用いて加熱加圧し、構成要素 [C] に構成要素 [B] を含浸させることが望ましい。この方法の変法として、構成要素 [C] の不織布にもあらかじめ構成要素 [B] を含浸させておいてもよい。

【0071】**[方法5]**

離型紙などの支持体に塗布することによりフィルム状に成形した構成要素 [B]、構成要素 [C] の不織布、構成要素 [A] を任意の順序でまたは同時に順不同で貼りあわせ加熱加圧することによりプリプレグを形成する。この場合、重ね合せの位置関係を、構成要素 [C] の不織布が、構成要素 [A] とフィルム状に成形した構成要素 [B] に挟まれるようにすると、構成要素 [C] の不織布に構成要素 [B] が含浸されるのが容易になるため好ましい。

【0072】

本発明の積層複合材料は、本発明のプリプレグを積層後、積層物に圧力を加えたまま熱、光などの手段を用いて構成要素 [B] を硬化させ、構成要素 [D] マトリックス樹脂硬化物となす方法などにより成形することができる。積層物に圧力を加えながら熱、光などの手段を用いてプリプレグのマトリックス樹脂を硬化させる方法としては、真空バッグ成形、真空バッグを用いたオートクレーブ成形、プレス成形、ラッピングテープ法、内圧成形法等を用いることができる。特にスポーツ用途に関しては、ラッピングテープ法、内圧成形法が好ましく採用される。より高品質、高性能の積層複合材料が要求される航空機用途においては、オートクレーブ成形が好ましく採用される。各種車輛外装にはプレス成形が

好ましく用いられる。

【0073】

また、航空機用構造材料においては、軽量化の観点から、繊維強化複合材料をスキンパネルとしてハニカム積層複合材料に用いるケースが多い。本発明のハニカム積層複合材料は、本発明の積層複合材（スキンパネル）とハニカム材とからなるものである。

【0074】

かかる本発明のハニカム積層複合材料は、本発明のプリプレグをハニカム材と少なくとも一面において直接接触させて積層し、その接触部に圧力を加えたまま熱、光などの手段を用いて構成要素[B]を硬化させながらハニカムコアに接着させる自己接着ハニカムコキュア成形法にて成形することができる。プリプレグとハニカムとの接触部に圧力を加えたままプリプレグのマトリクス樹脂を硬化させる方法としては、真空バッグ成形、真空バッグを用いたオートクレーブ成形、プレス成形等を用いることができるが、より高品質、高性能の積層複合材料を得るためにはオートクレーブ成形が好ましい。

【0075】

本発明のハニカム積層複合材の構成要素[E]は、ハニカムコアであれば特に限定されず例えば、アラミドハニカム、ガラスハニカム、アルミニウムハニカムが使用される。特に、航空機用途のハニカム積層複合材料には、セルサイズが3.2mm (1/8 in)、4.8mm (3/16 in)、6.4mm (1/4 in)のハニカムコアが好ましく用いられる。

【0076】

このハニカム積層複合材料において、構成要素[B]が硬化してスキンパネルのマトリクス樹脂硬化物[D]となる。外層から、構成要素[D]、[C]、[A]と配置されるため、スキンパネルの表面平滑性が良い積層構造体を得ることができる。

【0077】

積層複合材の最外層において、深さ50μm以上の表面ピットの数が10cm²あたり2個以下であることが好ましい。深さ50μm以上の表面ピットがあると、自動車用途など表面平滑性が要求される用途にそのまま用いることができず、かかる表面ピットを削り取るなどの必要が生ずる場合がある。

ここでいう表面ピットの深さおよび個数は非接触型3D形状測定法という方法によって測定することができる。

【実施例】

【0078】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。各実施例、比較例については、プリプレグの作製、複合材料等の作製、各種物性の測定は次に示す方法で行った。実施例、比較例の内容は表1に纏めて示した。

【0079】

1. プリプレグの作製

表1に示す樹脂組成物（表中数字は重量部を表す）をリバースロールコーターを用いて離型紙上にコーティングして所定の樹脂目付の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムの表面に各種目付の熱可塑性樹脂からなる不織布を貼り合わせたものを作製した。これを強化繊維織物の両側に不織布が内側になるよう重ね合わせてヒートロールを用い、加熱加圧しながら樹脂組成物を含浸させ、プリプレグを作製した。なお、強化繊維織物は東レ（株）製、炭素繊維“トレカ（登録商標）”T700G-12K（繊維数12000本、引張強度4.9GPa、引張弾性率240GPa、引張伸度2.1%）からなる平織織物CF6273H（織物厚み0.22mm、糸幅/糸厚み比69.2、カバーファクター99.7%）、繊維目付193g/m²）を用いた。

【0080】

2. 構成要素[C]の目付の測定

(1) 平均目付の測定

まず、300mm幅のプリプレグを幅に対して垂直方向に100mmに切り出し、3

00 mm × 100 mm のサンプルを2枚得た。このサンプルを元の織物プリプレグの幅方向に、均等に3分割し、100 mm × 100 mm の測定用サンプルを6個切り出した。切り出したサンプルをメチルエチルケトン中に浸漬し、熱可塑性樹脂と炭素繊維以外を溶解した。これを、真空乾燥機中で乾燥させメチルエチルケトンを除去し、炭素繊維を取り除いた。このようにして得られた熱可塑性樹脂の重さを電子天秤で測定した。6個のサンプルについて測定し、その平均目付を求めた。

【0081】

(2) 微小部分 (1 cm²あたり) の最低目付割合の測定

まず、300 mm 幅の織物プリプレグを幅と垂直方向に10 mm に切り出し、300 mm × 10 mm のサンプルを得た。このサンプルを元の織物プリプレグの幅方向に、10 mm × 10 mm の測定用サンプルを任意に10個切り出した。切り出したサンプルをメチルエチルケトン中に浸漬し、熱可塑性樹脂と炭素繊維以外を溶解した。これを、真空乾燥機中で乾燥させメチルエチルケトンを除去し、炭素繊維を取り除いた。このようにして得られた熱可塑性樹脂の重さを電子天秤で測定した。10個のサンプルについて測定し、そのなかで最低の重量の値を最低目付とした。これを平均目付で割り返し、微小部分の最低目付割合とした。

【0082】

3. 積層複合材 (複合材料) の0° 圧縮強度

上記した方法により作製したプリプレグを繊維方向を揃え、室温乾燥状態で測定するものは6プライ、高温吸湿状態で測定するものは4プライ積層し、オートクレーブにて、180℃で2時間、0.59 MPa の圧力下、昇温速度1.5℃昇温で成型して積層複合材を作製した。この積層体について、JIS K7076 (1991) に従い、0° 圧縮強度を求めた。かかる圧縮強度は、5個の試料について測定し、その平均0° 圧縮強度を求めた。また測定については、室温乾燥状態 (23°、50% Rh) および高温吸湿状態 (98℃温水に2日浸漬後、82℃加熱) で行った。

【0083】

4. ハニカム積層複合材料の作製

(1) サンプルの積層

ハニカムコアとして、ノーメックスハニカム SAH1/8-8.0 (昭和飛行機 (株) 社製、型番: SAH1/8-8.0、厚み12.7 mm) を用いた。また、プリプレグは、前記した織物プリプレグを用い、ハニカムコアの上下ともに (±45°) / (0° / 90°) の2プライ対称積層構成 (ハニカムコアに対して最外層は±45°) とした。ここで、ハニカムコアとプリプレグの寸法は、40 cm (短手方向) × 50 cm (長手方向) とし、プリプレグは、短手方向がハニカムコアのリボン (L) 方向、プリプレグの縦糸方向になるように積層した。

【0084】

(2) サンプルの成形

下記 (a) ~ (d) の手順で行った。

【0085】

(a) ハニカムコアにプリプレグを積層した未成形体を、離型剤、例えば、フリコート (登録商標) 44-NC (THE DEXTER CORPORATION 製) をコートしたアルミニウムツール板上に載置する。

【0086】

(b) ナイロンフィルムで未成形体を覆った後、ナイロンフィルム内 (以下、系内と略記) を真空状態に保った状態で、そのままオートクレーブ内に入れる。

【0087】

(c) オートクレーブ内の圧力を0.15 MPa まで上昇させ、次に系内の圧力を常圧に戻し、次いでオートクレーブ内の圧力を0.30 MPa まで昇圧した後に昇温を開始する。

【0088】

(d) オートクレーブ内の圧力は成形完了まで 0.30 MPa にて保持したままとし、1.5℃/分で 180℃まで昇温し、次に 180℃で 2 時間放置して樹脂を硬化させつつハニカムコアと接着させた後、室温まで 2℃/分で降温し、ハニカム積層複合材料、すなわちハニカムサンドイッチパネルとする。

【0089】

5. 表面粗さの測定

4. に記載した方法で得られたハニカム積層複合材料について、アルミニウムツール板に接していた側の表面について、10 cm²の領域を任意に 5 箇所選び、表面粗さの評価を行った。表面粗さの評価は、3D 形状測定システム（コムス（株）社製）を用いて行った。測定速度は 5000 μm/s、測定ピッチは X 軸、Y 軸ともに 254 μm とした。ここで得られる表面粗さ値（表面ピットの Z 軸方向の深さ）は、その値が小さい程、表面平滑性が優れていることを示す。表面粗さの値が 50 μm 以上の数を求めた。5ヶ所の測定値の平均を求め、表面粗さの値とした。

【0090】

（実施例 1）

下記原料を混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した。

- (1) テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（“スミエポキシ” ELM434、住友化学工業（株）製） 40 重量部
- (2) 液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（“エピコート” 828、ジャパンエポキシレジン（株）製） 30 重量部
- (3) オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂（AER4152、旭化成エポキシ（株）製） 30 重量部
- (4) 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン（スミキュア S、住友化学工業（株）製） 34.8 重量部
- (5) 固形ゴム（Nipol1072、日本ゼオン（株）製） 4 重量部

このマトリックス樹脂組成物を用い前記した方法で樹脂目付 80.6 g/m²の樹脂フィルムを作製した。さらに、この樹脂フィルムの表面にナイロン 12 繊維不織布（日本バイリーン（株）製、繊維目付 5 g/m²）を貼り合わせたものを作製した。これを前記した強化繊維織物（CF6273H）の両側に不織布が内側になるよう重ね合せてヒートロールを用いながら樹脂組成物を含浸させ、プリプレグを作製した。

【0091】

前記した方法に従い、構成要素 [C] の平均目付および微小部分の最低目付割合を測定すると、平均目付は 5 g/m²、微小部分の最低目付は平均目付の 93% であった。

【0092】

このプリプレグを用いて前記した方法で積層複合材を作製した。かかる積層複合材について前記した方法で 0° 圧縮強度を求めた。その結果、室温乾燥状態での 0° 圧縮強度は 677 MPa、高温吸湿状態では 566 MPa であった。

【0093】

また、本実施例 1 のプリプレグを用いて前記した方法によりハニカム積層複合材料を製造し、前記した方法に従い、アルミニウムツール板に接していた側のスキンパネルの表面粗さを測定し、表面粗さの値が 50 μm 以上の数を求めたところ 1 個であった。

【0094】

（実施例 2）

樹脂フィルムの目付を 76.4 g/m²とし、この樹脂フィルムの表面にナイロン 12 繊維不織布（日本バイリーン（株）製、繊維目付 7.5 g/m²）を貼り合わせた以外は実施例 1 と同様にして、プリプレグ、積層複合材、およびハニカム積層複合材料を作製し、前記した方法に従い、構成要素 [C] の平均目付および微小部分の最低目付割合を測定すると、平均目付は 7.5 g/m²、微小部分の最低目付は平均目付の 95% であった。また、0° 圧縮強度を測定すると、室温乾燥状態では 655 MPa、高温吸湿状態では 516 MPa であった。前記した方法に従い表面粗さを測定し、表面粗さの値が 50 μm 以上

の数を求めたところ0個であった。

【0095】

(実施例3)

樹脂フィルムの樹脂目付を 64.3 g/m^2 とし、この樹脂フィルムの表面にナイロン12繊維不織布(日本バイリーン(株)製、繊維目付 10 g/m^2)を貼り合わせた以外は実施例1と同様にしてプリプレグ、積層複合材、およびハニカム積層複合材料を作製し、前記した方法に従い、構成要素[C]の平均目付および微小部分の最低目付割合を測定すると平均目付は 10 g/m^2 、微小部分最低目付は平均目付の95%であった。また、0°圧縮強度を測定すると、室温乾燥状態では633 MPa、高温吸湿状態では482 MPaであった。前記した方法に従い表面粗さを測定し、表面粗さの値が $50 \mu\text{m}$ 以上の数を求めたところ0個であった。

【0096】

(実施例4)

樹脂フィルムの樹脂目付を 78.6 g/m^2 とし、この樹脂フィルムの表面にナイロン66からなる編物を貼り合わせた以外は実施例1と同様にしてプリプレグ、積層複合材、およびハニカム積層複合材を作製した。なお、編物は、一口筒編機(小池機械製作所製、MODEL CR-B)を用いて、ナイロン66マルチフィラメント(16.5 dtex、7フィラメント)の編物(平編、繊維目付 6.5 g/m^2)を作製し用いた。前記した方法に従い構成要素[C]の平均目付および微小部分の最低目付割合を測定すると平均目付は 6.5 g/m^2 、微小部分の最低目付は平均目付の90%であった。また、前記した方法に従い0°圧縮強度を測定すると、室温乾燥状態では660 MPa、高温吸湿状態では555 MPaであった。前記した方法に従い表面粗さを測定し、表面粗さの値が $50 \mu\text{m}$ 以上の数を求めたところ0個であった。

【0097】

(実施例5)

樹脂フィルムの樹脂目付を 80.6 g/m^2 とし、この樹脂フィルムの表面にナイロン12からなる網状体を貼り合わせた以外は実施例1と同様にしてプリプレグ、積層複合材、およびハニカム積層複合材を作製した。なお、網状体は特公昭40-155号公報の方法に従ってフィルムに切り目を施し、そして二軸延伸することにより製造した繊維目付 5 g/m^2 ものを用い、マトリックス樹脂との接着性の改善を目的としてコロナ放電処理した後使用した。コロナ放電処理は特開平1-87246号公報の方法に従って行った。前記した方法に従い構成要素[C]の平均目付および微小部分の目付割合を測定すると平均目付は 5 g/m^2 、微小部分の最低目付は平均目付の15%であった。また、前記した方法に従い0°圧縮強度を測定すると、室温乾燥状態では672 MPa、高温吸湿状態では560 MPaであった。前記した方法に従い表面粗さを測定し、表面粗さの値が $50 \mu\text{m}$ 以上の数を求めたところ2個であった。

【0098】

(比較例1)

樹脂フィルムの表面にナイロン12繊維不織布(日本バイリーン(株)製、繊維目付 10 g/m^2)を貼り合わせなかった以外は実施例3と同様にして、プリプレグ、積層複合材およびハニカム積層複合材料を作製した。また、前記した方法に従い0°圧縮強度を測定すると、室温乾燥状態では720 MPa、高温吸湿状態では612 MPaであった。前記した方法に従い表面粗さを測定し、表面粗さの値が $50 \mu\text{m}$ 以上の数を求めたところ10個であった。

【0099】

(比較例2)

ポリエーテルイミドフィルム(フィルム目付 7.5 g/m^2)を貼り合わせた以外は実施例2と同様にしてプリプレグ、積層複合材、およびハニカム積層複合材料を作製した。また、前記した方法に従い0°圧縮強度を測定すると、室温乾燥状態では650 MPa、高温吸湿状態では530 MPaであった。前記した方法に従い表面粗さを測定し、表面粗

さの値が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の数を求めたところ 8 個であった。

【0100】

(比較例 3)

マトリックス樹脂組成物として、実施例 1 に記載したマトリックス樹脂組成物に、さらに熱可塑性樹脂粒子 (SP-500、東レ (株) 製) 10 重量部を加えた以外は実施例 1 と同じ組成の熱硬化性樹脂組成物を用いた。それ以外は実施例 3 と同様にして、プリプレグ、積層複合材およびハニカム積層複合材料を作製した。また、前記した方法に従い 0° 圧縮強度を測定すると、室温乾燥状態では 666 MPa 、高温吸湿状態では 542 MPa であった。前記した方法に従い表面粗さを測定し、表面粗さの値が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の数を求めたところ 8 個であった。

【0101】

実施例 1～5 と比較例 1～3 の比較から、表面粗さを指標とするスキンパネルの表面平滑性について、本発明のプリプレグが大きく優れることが分かる。

【0102】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
強化繊維 (構成要素 [A]) の目付 (g/m^2)		193	193	193	193	193	193	193	193
マトリックス樹脂 (構成要素 [B])	エポキシ樹脂	" スミエポキシ" ELM434		40	40	40	40	40	40
		" Ep828"		30	30	30	30	30	30
		" AER4152"		30	30	30	30	30	30
	硬化剤	" スミキュア" S		34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8
	固形ゴム	" Nipol1072"		4	4	4	4	4	4
その他	熱可塑性粒子	" SP-500"		0	0	0	0	0	10
	種類			不織布	不織布	不織布	---	フィルム	---
	平均目付 (g/m^2)			5	7.5	10	6.5	5	7.5
	1 cm^2 当たりの目付 $\times 100$ / 平均目付 (%)			93	95	95	90	15	---
	重量比 [強化繊維] / ([マトリックス樹脂] + [その他])			1.13	1.11	1.29	1.13	1.13	1.50
複層複合材	0° 圧縮強度 (MPa)	室温乾燥状態		677	655	633	660	672	666
		高温吸湿状態		566	516	482	555	560	542
ハニカム積層複合材料	表面粗さ 50 μm 以上のピット数	1		0	0	0	10	8	8

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スキン材に要求される諸特性に優れたプリプレグ、および、スキンパネル表面の穴や凹みが少なく表面平滑性に優れた積層構造体を提供すること。

【解決手段】 次の構成要素 [A]、[B]、[C] からなる外板用プリプレグであって、構成要素 [C] が構成要素 [A] の外表面側に配置されてなるプリプレグである。

[A]：連続繊維からなる強化繊維

[B]：マトリックス樹脂

[C]：連続形態を有しかつ浸透性を有する熱可塑性樹脂

また、次の構成要素 [A]、[C]、[D] からなる積層複合材料であって、構成要素 [C] が構成要素 [A] の外表面側に配置されてなる外板用積層複合材である。

[A]：連続繊維からなる強化繊維

[C]：連続形態を有しかつ浸透性を有する熱可塑性樹脂

[D]：マトリックス樹脂硬化物

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 1 0 4 7 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社